

POLARIZING FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

Publication number: JP2003207625

Publication date: 2003-07-25

Inventor: SHIRATO KENTARO

Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- international: **G02B5/30; B29C55/16; G02F1/1335; B29L7/00;**
B29L11/00; G02B5/30; B29C55/16; G02F1/13; (IPC1-
7): G02B5/30; B29C55/16; G02F1/1335; B29L7/00;
B29L11/00

- European:

Application number: JP20020003779 20020110

Priority number(s): JP20020003779 20020110

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2003207625

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polarizing film having the possibility of drastically improving a yield in a polarizing plate stamping step, which is obtained by oblique stretching and having neutral hue (little coloring).

SOLUTION: The polarizing film is characterized by having an absorption axis thereof being neither parallel nor vertical to a longitudinal direction (a) and having at least two adsorption alignment layers composed of dichroic substances aligned in the thickness direction (b).

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-207625

(P2003-207625A)

(43)公開日 平成15年7月25日 (2003.7.25)

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
B 2 9 C 55/16		B 2 9 C 55/16	2 H 0 9 1
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 F 1/1335	5 1 0 4 F 2 1 0
// B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	
11:00		11:00	
		審査請求 未請求 請求項の数 2	O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願2002-3779(P2002-3779)

(22)出願日 平成14年1月10日 (2002.1.10)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 白土 健太郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 偏光膜、その製造方法

(57)【要約】

【課題】 偏光板打ち抜き工程で得率が著しく向上する可能性のある斜め延伸により得られる、色相のニュートラルな（色味の少ない）偏光膜を提供する。

【解決手段】 (a) 偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもなく、(b) 偏光膜が二色性物質からなる少なくとも2つの厚み方向に並んだ吸着配向層を有する、ことを特徴とする偏光膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもなく、(b) 偏光膜が二色性物質からなる少なくとも2つの厚み方向に並んだ吸着配向層を有することを特徴とする偏光膜。

【請求項2】連続的に供給される偏光膜用ポリマーフィルムの両端を保持手段により保持し、該保持手段をフィルムの長手方向に進行させつつ張力を付与して延伸して偏光膜を形成する工程を含む偏光度が550nmで90%以上及び単板透過率が550nmで35%以上である偏光膜を製造する方法であって、

該工程が、2種以上の二色性物質により順次偏光膜用ポリマーフィルムを染色する工程を含み、偏光膜用ポリマーフィルムの表面に付着している異物を表面積あたり1%以下にした後、ポリマーフィルムの一方端の実質的な保持開始点から実質的な保持解除点までの保持手段の軌跡L1及びポリマーフィルムのもう一端の実質的な保持開始点から実質的な保持解除点までの保持手段の軌跡L2と、二つの実質的な保持解除点の距離Wが、下記式(1)を満たし、かつポリマーフィルムの支持性を保ち、揮発分率が10%以上の状態を存在させて延伸し、その後乾燥により10%以上収縮させ揮発分率を低下させることにより行われることを特徴とする偏光膜の製造方法。

$$\text{式 (1)} : | L_2 - L_1 | > 0.4W$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマーフィルムを斜め延伸して配向させる方法により得られ、かつ色相の改良された偏光膜、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】偏光板は液晶表示装置(以下、LCD)の普及に伴い、需要が急増している。偏光板は一般に偏光能を有する偏光膜の両面あるいは片面に、接着剤層を介して保護膜を貼り合わせられている。偏光膜の素材としては、ポリビニルアルコール(以下、PVA)が主に用いられており、PVAフィルムを一軸延伸してから、ヨウ素あるいは二色性染料で染色するかあるいは染色してから延伸し、さらにホウ素化合物で架橋することにより偏光膜が形成される。通常、偏光膜は長手方向に一軸延伸するため、偏光膜の吸収軸は長手方向にほぼ平行となる。保護膜としては、光学的に透明で複屈折が小さいことから、主にセルロースアセテートが用いられている。

【0003】偏光膜中でヨウ素あるいは二色性染料は延伸軸に沿って並び、吸収軸となってこの方向の偏波を吸収する働きを担う。しかしながら、高偏光度、高透過率のグレードの偏光膜になると、黄色味を帯びることが多く、この点の改良が必要だった。

【0004】一方、従来のLCDにおいては、画面の縦

10

20

30

30

40

50

あるいは横方向に対して偏光板の透過軸を45°傾けて配置しているため、ロール形態で製造される偏光板の打ち抜き工程において、ロール長手方向に対し45°方向に打ち抜いていた。しかしながら45°方向に打ち抜いたときには、ロールの端付近で使用できない部分が発生し、特に大サイズの偏光板では、得率が小さくなるという問題があった。また、貼り合わせ後の偏光板は材料の再利用が難しく、結果として廃棄物が増えると言う問題があった。

【0005】また、位相差膜は、着色防止や視野角拡大等の光学補償などを目的にLCDを形成する偏光板等に接着して用いられ、偏光板の透過軸に対し配向軸を種々の角度で設定することが求められる。従来は、縦または横一軸延伸したフィルムより、その配向軸が辺に対して所定の傾斜角度となるように周辺を打ち抜いて裁断する方式がとられており、偏光板同様に得率の低下が問題となっていた。

【0006】この問題を解決するため、フィルム搬送方法に対しポリマーの配向軸を所望の角度傾斜させる方法がいくつか提案されている。特開2000-9912号公報において、プラスチックフィルムを横または縦に一軸延伸しつつ、その延伸方向の左右を異なる速度で前記延伸方向とは相違する縦または横方向に引っ張り延伸して、配向軸を前記一軸延伸方向に対し傾斜させることが提案されている。しかしながらこの方法では例えばテンターアー方式を用いた場合、左右で搬送速度差をつけねばならず、これに起因するツレ、シワ、フィルム寄りなどが発生し、望ましい傾斜角度(偏光板においては45°)を得ることが困難である。左右速度差を小さくしようとすれば、延伸工程を長くせざるを得ず、設備コストが非常に大きなものとなる。

【0007】また、特開平3-182701号公報において、連続フィルムの左右両耳端に走行方向とθの角度をなす左右対のフィルム保持ポイントを複数対有し、フィルムの走行につれて、各々の対ポイントがθの方向に延伸できる機構により、フィルムの走行方向に対し任意の角度θの延伸軸を有するフィルムを製造する方法が提案されている。しかし、この手法においてもフィルム進行速度がフィルムの左右で変わるためにフィルムにツレ、シワが生じる。これを緩和するためには延伸工程を非常に長くする必要があり、設備コストが大きくなる欠点があった。

【0008】更に、特開平2-113920公報において、フィルムの両端部を、所定走行区間内におけるチャックの走行距離が異なるように配置されたテンターレール上を走行する2列のチャック間に把持して走行させることによりフィルムの長さ方向と斜交する方向に延伸する製造方法が提案されている。ただし、この手法においても斜交させた際に、ツレ、シワが生じ、光学用フィルムには不都合であった。

【0009】また、韓国公開公報P2001-005184号では、ラビング処理により透過軸を傾けた偏光板の提案がなされている。ラビングによる配向規制はフィルム表面から最大でナノオーダーの部分までしか効果がないことは一般的に知られており、ヨウ素や二色性色素などの偏光子を十分配向させることができないため、結果として偏光性能が低いという欠点があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記問題を鑑み、本発明の目的は、ポリマーフィルムを斜め延伸して得られ、色相が改良された偏光膜、およびその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は下記構成の発明により達成される。

1. (a) 偏光膜の吸収軸は長手方向に平行でも垂直でもなく、(b) 偏光膜が二色性物質からなる少なくとも二つの厚み方向に並んだ吸着配向層を有する、ことを特徴とする偏光膜。

【0012】2. 連続的に供給される偏光膜用ポリマーフィルムの両端を保持手段により保持し、該保持手段をフィルムの長手方向に進行させつつ張力を付与して延伸して偏光膜を形成する工程を含む偏光度が500nmで90%以上及び単板透過率が550nmで35%以上である偏光膜を製造する方法であって、該工程が、2種以上の二色性物質により順次偏光膜用ポリマーフィルムを染色する工程を含み、偏光膜用ポリマーフィルムの表面に付着している異物を表面積あたり1%以下にした後、ポリマーフィルムの一方端の実質的な保持開始点から実質的な保持解除点までの保持手段の軌跡L1及びポリマーフィルムのもう一端の実質的な保持開始点から実質的な保持解除点までの保持手段の軌跡L2と、二つの実質的な保持解除点の距離Wが、下記式(1)を満たし、かつポリマーフィルムの支持性を保ち、揮発分率が10%以上の状態を存在させて延伸し、その後乾燥により10%以上収縮させ揮発分率を低下させることにより行われること特徴とする偏光膜の製造方法。

$$\text{式 (1)} : |L_2 - L_1| > 0.4W$$

【0013】3. 偏光膜用ポリマーフィルムがポリビニルアルコール系フィルムであることを特徴とする上記2に記載の偏光膜の製造方法。

4. 収縮させ揮発分率を低下させるときの揮発分率低下速度が、1%/分以上であることを特徴とする上記2または3に記載の偏光膜の製造方法

5. 延伸前の偏光膜用フィルム中の揮発分成分の含有分布が5%以下であることを特徴とする上記2~4のいずれかに記載の偏光膜の製造方法。

6. 偏光膜の長手方向と吸収軸方向とのなす角が20~70°であることを特徴とする上記2~5のいずれかに記載の偏光膜の製造方法。

【0014】7. 偏光膜用ポリマーフィルムを延伸に引き続く乾燥により収縮させかつ揮発分率を低下させた後、もしくは該乾燥中に、ポリマーフィルムの少なくとも片面に保護膜を貼り合わせ、加熱処理を施すことを特徴とする偏光板の製造方法。

【0015】8. 液晶セルの両側に配置された偏光板のうち少なくとも一枚に、上記1に記載の偏光膜を少なくとも有する偏光板、上記7に記載の方法により製造された偏光板または上記2~6のいずれかに記載の方法により製造された偏光膜を少なくとも有する偏光板のいずれかから打ち抜いた偏光板を用いることを特徴とする液晶表示装置。

【0016】本発明で言う「吸着配向層」とは、偏光膜用フィルムにおいて、二色性物質により染色されている層を指し、吸着配向層は偏光膜の全部又は一部を形成する。本発明の偏光膜は、少なくとも二層の吸着配向層を有し、互いに異なる二色性物質により染色されていることが特徴である。具体的には、ヨウ素で染色された吸着配向層と、 λ_{max} が500nm以上のシーアイダイレクト、レッド、シーアイダイレクト、ブルー、シーアイダイレクト、グリーンなどの二色性物質により染色された吸着配向層を有すると、 λ_{max} が500nm以上の二色性物質により色相調節され、黄色味など特定の色味を帯びるのが抑制されるので、好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の偏光膜は、偏光膜を有し、通常、該偏光膜の両面又は片面に保護膜（保護フィルム）が接着剤層を介して設けられ偏光板（「本発明の偏光板」とも呼ぶ）として用いられる。また、通常、長尺の偏光板（通常ロール形態）を製造し、それを用途に合わせて打ち抜くことにより、実用上の偏光板が得られるものである。本発明において「偏光板」とは、特に断らない限り、長尺の偏光板及び該打ち抜いた偏光板の両者を含む意味で用いられる。

【0018】本発明の偏光板は、長尺の偏光板において、偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない（かかる長尺の偏光板を以下単に「斜め配向した」偏光板と称することもある）。長手方向と偏光膜の吸収軸方向とがなす角は、好ましくは10°以上90°未満、より好ましくは20°以上70°以下、更に好ましくは40°以上50°以下、特に好ましくは44°以上46°以下である。これらより、長尺の偏光板からの打ち抜き工程において、得率よく単板の偏光板を得ることができる。本発明では、長手方向と偏光膜の吸収軸方向とがなす角度を自由に設定することができる。従って、他の光学部材と組み合わせて使用する際にも最適な角度を選ぶことができる。

【0019】本発明の偏光板は、単板透過率が550nmで38%以上かつ偏光度が550nmで90%以上であることを特徴とする。単板透過率は、好ましくは40

%以上であり、偏光度は好ましくは95.0%以上、より好ましくは99%以上、特に好ましくは99.9%以上である。なお、本明細書において、特に断りのない限り透過率は単板透過率のことである。本発明の偏光板は、優れた単板透過率及び偏光度を有しているため、液晶表示装置として用いる場合に、そのコントラストを高めることができ、有利である。

【0020】<二色性物質>本発明の偏光膜は、前記したように、二色性物質からなる少なくとも二つの厚み方向に並んだ吸着配向層を有することが特徴である。本発明で好ましく使用される二色性物質は、ヨウ素やアゾ系色素、スチルベン系色素、ピラゾロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素、アントラキノン系色素等の色素系化合物である。色素系化合物を使用する場合、水溶性のものが好ましく、この観点から二色性分子にスルホン酸基、アミノ基、水酸基などの親水性置換基が導入されていることが好ましい。色素系二色性物質の具体例としては、例えばシーアイダイレクトイエロー8、シーアイダイレクトイエロー12、シーアイダイレクトイエロー44、シーアイダイレクトオレンジ39、シーアイダイレクトオレンジ72、シーアイダイレクトレッド2、シーアイダイレクトレッド23、シーアイダイレクトレッド28(コンゴーレッド)、シーアイダイレクトレッド31、シーアイダイレクトレッド37、シーアイダイレクトレッド39、シーアイダイレクトレッド79、シーアイダイレクトレッド81、シーアイダイレクトレッド83、シーアイダイレクトレッド89、シーアイダイレクトバイオレット1、シーアイダイレクトバイオレット48、シーアイダイレクトブルー1、シーアイダイレクトブルー15、シーアイダイレクトブルー22、シーアイダイレクトブルー67、シーアイダイレクトブルー90、シーアイダイレクトブルー96、シーアイダイレクトブルー98、シーアイダイレクトブルー151、シーアイダイレクトブルー168、シーアイダイレクトブルー202、シーアイダイレクトグリーン1、シーアイダイレクトグリーン59、シーアイダイレクトグリーン85、シーアイアシッドレッド37、シーアイダイレクトブラウン223等が挙げられ、さらに、特開昭62-70802号、特開平1-161202号、特開平1-172906号、特開平1-172907号、特開平1-183602号、特開平1-248105号、特開平1-265205号、特開平7-261024号、の各公報記載の色素等が挙げられる。これらの色素系二色性物質は遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、

アンモニウム塩、アミン類の塩として用いられる。この中でも本発明の少なくとも二つの吸着配向層を構成する好ましい二色性物質は、ヨウ素、および λ_{max} が500nm以上の二色性色素(具体的にはシーアイダイレクトレッド、シーアイダイレクトブルー、シーアイダイレクトグリーン)が好ましく使用される。

【0021】<染色処方、染色方法>偏光膜用ポリマーフィルム、例えばPVAフィルムを偏光子で染色して偏光膜が得られるが、染色工程は気相または液相吸着により行われる。液相で行う場合の例として、ヨウ素で染色する場合には、ヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液にPVAフィルムなどの偏光膜用ポリマーフィルムを浸漬させて行われる。また、この染色液中に硬膜剤・金属塩が含まれていてもよい。ヨウ素は0.1~20g/1、ヨウ化カリウムは1~200g/1、ヨウ素とヨウ化カリウムの質量比は1~200が好ましい。染色時間は10~5000秒が好ましく、液温度は5~60°Cが好ましい。染色方法としては浸漬だけでなく、ヨウ素あるいは染料溶液の塗布あるいは噴霧等、任意の手段が可能である。染色工程は、本発明の延伸工程の前後いずれに置いても良いが、適度に膜が膨潤され延伸が容易になることから、延伸工程前に液相で染色することが特に好ましい。また、本発明の偏光板は、偏光膜が二色性物質からなる少なくとも2つの厚み方向に並んだ吸着配向層を有するが、これは2種以上の二色性物質により順次偏光膜用ポリマーフィルムを染色していくことで、形成することができる。なお、ヨウ素以外の二色性物質の場合も、染色液中の二色性物質の使用量、染色時間及び染色液温度等の諸条件は、上記ヨウ素の場合に準ずる。

【0022】<偏光膜用ポリマーフィルム>本発明で延伸の対象とする偏光膜用ポリマーフィルムに関しては特に制限はなく、熱可塑性の適宜なポリマーからなるフィルムを用いることができる。ポリマーの例としては、PVA、ポリカーボネート、セルロースアシレート、ポリスルホンなどをあげることができる。

【0023】延伸前のフィルムの厚味は特に限定されないが、フィルム保持の安定性、延伸の均質性の観点から、1μm~1mmが好ましく、20~200μmが特に好ましい。

【0024】本発明では、ポリマーとしてはPVAが好ましく用いられる。PVAは通常、ポリ酢酸ビニルをケン化したものであるが、例えば不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、オレフィン類、ビニルエーテル類のように酢酸ビニルと共に重合可能な成分を含有しても構わない。また、アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等を含有する変性PVAも用いることができる。

【0025】PVAのケン化度は特に限定されないが、溶解性等の観点から80~100mol%が好ましく、90~100mol%が特に好ましい。またPVAの重

合度は特に限定されないが、1000～10000が好ましく、1500～5000が特に好ましい。

【0026】<硬膜剤(架橋剤)、金属塩添加>偏光膜用ポリマーフィルム、例えばPVAフィルムを延伸して偏光膜を製造する過程では、PVAフィルムに架橋させる添加物を用いることが好ましい。特に本発明の斜め延伸法を用いる場合、延伸工程出口でPVAフィルムが十分に硬膜されていないと、工程のテンションでPVAフィルムの配向方向がずれてしまうことがあるため、延伸前工程あるいは延伸工程で架橋剤溶液に浸漬、または溶液を塗布して架橋剤を含ませるのが好ましい。硬膜剤

(架橋剤)をPVAフィルムに付与する手段は、特に限定されるものではなく、フィルムの液への浸漬、塗布、噴霧等任意の方法を用いることができるが、特に浸漬法、塗布法が好ましい。塗布手段としてはロールコータ、ダイコータ、バーコータ、スライドコータ、カーテンコータ等、通常知られている任意の手段をとることができる。また、溶液を含浸させた布、綿、多孔質素材等をフィルムに接触する方式も好ましい。硬膜剤(架橋剤)としては、米国再発行特許第232897号に記載のものが使用できるが、ホウ酸、ホウ砂が実用的に好ましく用いられる。また、亜鉛、コバルト、ジルコニウム、鉄、ニッケル、マンガン等の金属塩も併せて用いることができる。

【0027】硬膜剤(架橋剤)の付与は、延伸機に噛み込む前に行ってもよいし、噛み込んだ後に行っても良く、幅方向延伸が実質的に終了する図1、図2の例の(b)工程の終端までのいずれかの工程で行えばよい。硬膜剤を添加した後に洗浄・水洗工程を設けてもよい。

【0028】また、PVAを脱水あるいはポリ塩化ビニルを脱塩化水素することによりポリエン構造をつくり、共役二重結合により偏光を得るいわゆるポリビニレン系偏光膜の製造にも、本発明の延伸法は好ましく用いることができる。

【0029】次に、本発明の斜め配向した偏光板を得るのに好ましい方法を、以下に述べる。すなわち、斜め配向をポリマーフィルムの延伸により得るとともに、延伸時の偏光膜用ポリマーフィルム長手方向の張力および延伸時の環境湿度の最適化、偏光膜用ポリマーフィルムの染色時の含水率の最適化、延伸・乾燥後の膨潤率を延伸前より低くすることにより得られる。更には、延伸前のフィルムに付着している異物の量を調節することも好ましい。染色工程では、染色と硬膜を同時にやってよい。

【0030】<延伸方法>図1および図2に、ポリマーフィルムを斜め延伸する本発明の方法の例が、概略平面図として示されている。本発明の延伸方法は、(a)で示される原反フィルムを矢印(イ)方向に導入する工程、(b)で示される幅方向延伸工程、及び(c)で示される延伸フィルムを次工程、即ち(ロ)方向に送る工

10

20

30

40

50

程を含む。以下「延伸工程」と称するときは、これらの(a)～(c)工程を含んで、本発明の延伸方法を行うための工程全体を指す。フィルムは(イ)の方向から連続的に導入され、上流側から見て左側の保持手段にB1点で初めて保持される。この時点ではいま一方のフィルム端は保持されておらず、幅方向に張力は発生しない。つまり、B1点は本発明の実質的な保持開始点(以下、「実質保持開始点」という)には相当しない。本発明では、実質保持開始点は、フィルム両端が初めて保持される点で定義される。実質保持開始点は、より下流側の保持開始点A1と、A1から導入側フィルムの中心線11(図1)または21(図2)に略垂直に引いた直線が、反対側の保持手段の軌跡13(図1)または23(図2)と交わる点C1の2点で示される。この点を起点とし、両端の保持手段を実質的に等速度で搬送すると、単位時間ごとにA1はA2、A3…Anと移動し、C1は同様にC2、C3…Cnに移動する。つまり同時点に基準となる保持手段が通過する点AnとCnを結ぶ直線が、その時点での延伸方向となる。

【0031】本発明の方法では、図1、図2のようにAnはCnに対し次第に遅れてゆくため、延伸方向は、搬送方向垂直から徐々に傾斜していく。本発明の実質的な保持解除点(以下、「実質保持解除点」という)は、より上流で保持手段から離脱するCx点と、Cxから次工程へ送られるフィルムの中心線12(図1)または22(図2)に略垂直に引いた直線が、反対側の保持手段の軌跡14(図1)または24(図2)と交わる点Ayの2点で定義される。最終的なフィルムの延伸方向の角度は、実質的な延伸工程の終点(実質保持解除点)での左右保持手段の行程差Ay-Ax(すなわち|L1-L2|)と、実質保持解除点の距離W(CxとAyの距離)との比率で決まる。従って、延伸方向が次工程への搬送方向に対しなす傾斜角θは

$$\tan \theta = W / (A_y - A_x), \text{ 即ち,}$$

$$\tan \theta = W / |L_1 - L_2|$$

を満たす角度である。図1及び図2の上側のフィルム端は、Ay点の後も18(図1)または28(図2)まで保持されるが、もう一端が保持されていないため新たな幅方向延伸は発生せず、18および28は本発明の実質保持解除点ではない。

【0032】以上のように、本発明において、フィルムの両端にある実質保持開始点は、左右各々の保持手段への単純な噛み込み点ではない。本発明の二つの実質保持開始点は、上記で定義したことより厳密に記述すれば、左右いずれかの保持点と他の保持点とを結ぶ直線がフィルムを保持する工程に導入されるフィルムの中心線と略直交している点であり、かつこれらの二つの保持点が最も上流に位置するものとして定義される。同様に、本発明において、二つの実質保持解除点は、左右いずれかの保持点と他の保持点とを結ぶ直線が、次工程に送り

だされるフィルムの中心線と略直交している点であり、しかもこれら二つの保持点が最も下流に位置するものとして定義される。ここで、略直交とは、フィルムの中心線と左右の実質保持開始点、あるいは実質保持解除点を結ぶ直線が、 $90 \pm 0.5^\circ$ であることを意味する。

【0033】テンター方式の延伸機を用いて本発明のように左右の行程差を付けようとする場合、レール長などの機械的制約により、しばしば保持手段への噛み込み点と実質保持開始点に大きなずれが生じたり、保持手段からの離脱点と実質保持解除点に大きなずれが生じたりすることがあるが、上記定義する実質保持開始点と実質保持解除点間の工程が式(1)の関係を満たしていれば本発明の目的は達成される。

【0034】上記において、得られる延伸フィルムにおける配向軸の傾斜角度は、(c) 工程の出口幅Wと、左右の二つの実質的保持手段の行程差 $|L_1 - L_2|$ の比率で制御、調整することができる。偏光板、位相差膜では、しばしば長手方向に対し 45° 配向したフィルムが求められる。この場合、 45° に近い配向角を得るために、下記式(2)を満たすことが好ましく、

$$\text{式 (2)} : 0.9W < |L_1 - L_2| < 1.1W$$

さらに好ましくは、下記式(3)を満たすことが好ましい。

$$\text{式 (3)} : 0.97W < |L_1 - L_2| < 1.03W$$

【0035】具体的な延伸工程の構造は、式(1)を満たす限り、図1～6に示すように、設備コスト、生産性を考慮して任意に設計できる。

【0036】延伸工程へのフィルム導入方向(イ)と、次工程へのフィルム搬送方向(ロ)のなす角度は、任意の数値が可能であるが、延伸前後の工程を含めた設備の総設置面積を最小にする観点からは、この角度は小さい方がよく、 3° 以内が好ましく、 0.5° 以内がさらに好ましい。例えば図1、図4に示すような構造で、この値を達成することができる。このようにフィルム進行方向が実質的に変わらない方法では、保持手段の幅を拡大するのみでは、偏光板、位相差膜として好ましい長手方向に対して 45° の配向角を得るのは困難である。そこで、図1の如く、一旦延伸した後、収縮させる工程を設けることで、 $|L_1 - L_2|$ を大きくすることができる。延伸率は $1.1 \sim 10.0$ 倍が望ましく、より望ましくは $2 \sim 10$ 倍であり、その後の収縮率は 10% 以上が望ましい。また、図4に示すように、延伸-収縮を複数回繰り返すことでも、 $|L_1 - L_2|$ を大きくできるため好ましい。

【0037】また、延伸工程の設備コストを最小に抑える観点からは、保持手段の軌跡の屈曲回数、屈曲角度は小さい程良い。この観点からは、図2、図3、図5に示す如くフィルム両端を保持する工程の出口におけるフィルムの進行方向と、フィルムの実質延伸方向のなす角が、 $20 \sim 70^\circ$ 傾斜するようにフィルム進行方向を

フィルム両端を保持させた状態で屈曲させることが好ましい。

【0038】本発明において両端を保持しつつ張力を付与しフィルムを延伸する装置としては、いわゆる図1～図5のようなテンター装置が好ましい。また、従来型の2次元的なテンターの他に、図6のように螺旋状に両端の把持手段に行路差を付ける延伸工程を用いることもできる。

【0039】テンター型の延伸機の場合、クリップが固定されたチェーンがレールに沿って進む構造が多いが、本発明のように左右不均等な延伸方法をとると、結果的に図1及び2に例示される如く、工程入口、出口でレールの終端がずれ、左右同時に噛み込み、離脱をしなくなることがある。この場合、実質工程長 L_1, L_2 は、上に述べたように単純な噛み込み-離脱間の距離ではなく、既に述べたように、あくまでフィルムの両端を保持手段が保持している部分の行程長である。

【0040】延伸工程出口でフィルムの左右に進行速度差があると、延伸工程出口におけるシワ、寄りが発生するため、左右のフィルム把持手段の搬送速度差は、実質的に同速度であることが求められる。速度差は好ましくは 1% 以下であり、さらに好ましくは 0.5% 未満であり、最も好ましくは 0.05% 未満である。ここで述べる速度とは、毎分当たりに左右各々の保持手段が進む軌跡の長さのことである。一般的なテンター延伸機等では、チェーンを駆動するスプロケット歯の周期、駆動モータの周波数等に応じ、秒以下のオーダーで発生する速度ムラがあり、しばしば数%のムラを生ずるが、これらは本発明で述べる速度差には該当しない。

【0041】<揮発分率>延伸工程において、左右の行程差が生じるに従って、フィルムにシワ、寄りが発生する。この問題を解決するために、本発明では、ポリマー・フィルムの支持性を保ち、延伸前に揮発分率が 5% 以上の状態を存在させて延伸、その後収縮させ揮発分率を低下させることが極めて好ましい。本発明における揮発分率とは、フィルムの単位体積あたりに含まれる揮発成分の体積を表し、揮発成分体積をフィルム体積で割った値である。本発明においては、偏光板用ポリマーフィルムの延伸前に揮発分を含有させる工程を少なくとも1工程設けることが好ましい。揮発分を含有させる工程は、フィルムをキャストし溶剤、水などを含有させる、溶剤、水などに浸漬、塗布、噴霧することなどにより行われる。前述した<染色処方、染色方法>、<硬膜剤・金属塩添加>の項に記載の染色工程あるいは硬膜剤添加液添加工程が、揮発分を含有させる工程を兼ねてもよい。染色工程が兼ねる場合は、硬膜剤添加液添加工程を延伸前に設けることが好ましい。硬膜剤添加液添加工程が兼ねる場合は、染色工程は、延伸前もしくは延伸後のいずれに設けててもよい。また、延伸前であれば染色工程と延伸工程を同時に行ってもよい。

【0042】好ましい揮発分率は、ポリマーフィルムの種類によって異なる。揮発分率の最大は、ポリマーフィルムの支持性を保つ限り可能である。ポリビニルアルコールでは揮発分率として10%～100%が好ましい。セルロースアシレートでは、10%～200%が好ましい。

【0043】<揮発分成分の含有分布>長尺、特にロール形態の偏光板を一貫工程で作製する場合には、染色のムラや抜けがないことが必要である。延伸前のフィルム中の揮発分成分に分布のムラ（フィルム面内の場所による揮発分成分量の差異）があると染色ムラ、抜けの原因となる。従って、延伸前のフィルム中の揮発分成分の含有分布は小さいほうが好ましく、少なくとも5%以下であることが好ましい。揮発分成分の含有分布とは、上記で定義された揮発分率の平均揮発分率に対する、最大値または最小値と該平均揮発分率との差の大きい方の比を表す。揮発分成分の含有分布を小さくする方法として、フィルムの表裏表面を均一なエアーでブローする、ニップローラーにて均一に絞る、ワイパーなどで拭き取る（ブレード、スポンジ拭き取りなど）などの方法挙げられるが、分布が均一になればいかなる方法を用いても良い。図9～11にエアーブロー装置、ニップ装置、ブレード装置の一例を示す。

【0044】<含水率、含水率分布>本発明の偏光膜用ポリマーとしては、ポリビニルアルコール系が好ましく、この場合、揮発分としては水が好ましい。本発明の偏光板としては、幅方向の延伸倍率を高くする目的で、延伸前に含水率を高くした状態で高温高湿下で延伸を行った後に急速に含水率を低下させることが好ましい。本発明における含水率は、偏光板延伸前においては30%以上が好ましく、高ければ高いほどより好ましい。一方、延伸直後に乾燥を行うが、延伸直後の含水率は50%以下であることが好ましく、含水率の低下が早いほど好ましい。さらには偏光膜を乾燥させた後、保護膜と貼り合わせを行う場合においては含水率が10%以下であることが好ましく、特に好ましくは5%以下である。なお、本発明で含水率とは、フィルムの単位体積あたりに含まれる水分の体積を表し、水分体積をフィルム体積で割った値である。

【0045】本発明における含水率分布とは、ロール形態フィルム幅方向の平均含水率に対する、含水率の最大値または最小値と該平均含水率との差の大きい方の比を表す。例えばフィルム両端間で含水率の最小値が4.4.0%、最大値が4.4.5%であったならば、その含水率分布は0.5%となる。本発明における含水率分布とは20%以内が好ましく、より好ましくは10%以内、特に好ましくは5%以内とする。本発明の偏光子および硬膜剤を染着させる工程後のポリマーフィルムの含水率分布が大きいとムラ、スジの原因となるため、より小さいほうが好ましい。

【0046】<弾性率>延伸前のポリマーフィルムの物性としては、弾性率が低すぎると延伸時、延伸後の収縮率が低くなり、シワが消えにくくなる。また、高すぎると延伸時にかかる張力が大きくなり、フィルム両端を保持する部分の強度を高くする必要が生じ、機械に対する負荷が大きくなる。好ましいフィルムの弾性率は、ヤング率で表すと0.1MPa以上500MPa以下で、更に好ましくは1MPa以上100MPa以下である。

【0047】<収縮：延伸中、延伸後の収縮>また、延伸ポリマーフィルムの収縮は、延伸時および延伸後のいずれの工程でも行って良い。収縮は、斜め方向に配向する際の発生するポリマーフィルムのシワが解消すればよく、フィルムを収縮させる手段としては、温度を掛けることにより、揮発分を除去する方法などが挙げられるが、フィルムを収縮させればいかなる手段を用いても良い。好ましいフィルムの収縮率としては、長手方向に対する配向角θを用いて、 $1/\sin\theta$ 倍以上収縮することである。

【0048】<シワ発生から消失までの距離>斜め方向に配向する際の発生するポリマーフィルムのシワは、本発明における実質保持解除点までに消失していればよい。しかし、シワの発生から消失までに時間がかかると、延伸方向のばらつきが生じることがあり、好ましくは、シワが発生した地点からできるだけ短い移行距離でシワが消失することが良い。このためには、揮発分量の揮発速度を高くするなどの方法がある。

【0049】<乾燥：乾燥速度、乾燥点>発生したシワが消失する条件であれば、乾燥条件はいかようでもかまわない。ただし、好ましくは、所望の配向角度が得られた後、できるだけ短い移動距離で乾燥点が来るよう調節するのがよい。このことから、乾燥速度もできるだけ速いほうが好ましい。

【0050】<乾燥温度>発生したシワが消失する条件であれば、乾燥条件はいかようでもかまわないが、延伸するフィルムによって異なる。本発明の方法により、ポリビニルアルコールフィルムを用いて偏光板を作成する場合には、20℃以上100℃以下が好ましく、より好ましくは40℃以上90℃以下である。

【0051】<膨潤率>本発明において、ポリマーフィルムがポリビニルアルコールで、硬膜剤を使用した場合、斜め方向に延伸した状態を緩和せずに保つために、延伸前後で水に対する膨潤率が異なることが好ましい。具体的には、延伸前の膨潤率が高く、延伸・乾燥後の膨潤率が低くなることが好ましい。更に好ましくは、延伸する前の水に対する膨潤率が3%以上で、乾燥後の膨潤率が3%以下であることが好ましい。

【0052】<屈折部>本発明で保持手段の軌跡を規制するレールには、しばしば大きい屈曲率が求められる。急激な屈曲によるフィルム把持手段同士の干渉、あるいは局所的な応力集中を避ける目的から、屈曲部では把持

手段の軌跡が円弧を描くようになることが望ましい。

【0053】<延伸速度>本発明にて、フィルムを延伸する速度は、単位時間当りの延伸倍率で表すと、1.1倍/分以上、好ましくは2倍/分以上で、早いほうが好ましい。また、長手方向の進行速度は、0.1m/分以上、好ましくは1m/分以上で、早いほうが生産性の観点から見て好ましい。いずれの場合も、上限は、延伸するフィルム及び延伸機により異なる。

【0054】<長手方向の張力>ポリマーフィルムを噛みこみ、延伸および乾燥を行う工程において、長手方向の張力をかけ続けることが必要となる。フィルム噛みこみにおいては張力が足りないと噛みしろ幅が少なくなり延伸中に保持手段からフィルムが外れる。一方張力がかかりすぎると保持手段にフィルムが乗れず噛みこみが行えないばかりか、噛みこんだ後の噛みしろ部分がカールする現象が起きる問題がある。本発明においては、フィルム長手方向に一定の張力をかけつつ延伸、乾燥および巻き取りを行うことが好ましい。本発明において、フィルムの両端を保持手段により保持する際、保持しやすいようにフィルムが張った状態にしておくことが好ましい。具体的には、張力コントローラにより長手方向に張力をかけてフィルムを張るなどの方法が挙げられる。張力としては、延伸前のフィルム状態により異なるが、弛まない程度にすることが好ましい。本発明における長手方向の張力とは、ポリマーフィルムの種類、長手方向のフィルム搬送速度などにより適性値が異なる。適正な張力を知る方法としては、噛み込み直前の搬送ロール上でフィルム端がロールに接するか浮き上がるかを繰り返す状態が好ましく、100N/m以上500N/m以下が好ましく、より好ましくは350N/m以上450N/m以下である。

【0055】<異物>本発明において、延伸前の偏光膜用ポリマーフィルムに異物が付着していると、表面が粗くなるため、異物を取ることが好ましい。異物が存在していると、特に偏光板作製時には、色むら・光学むらの原因となる。また、保護膜を張り合わせるまでの間に、異物が付着しないことも重要で、極力浮遊するゴミが少ない環境下で製造することが好ましい。本発明における異物の量とは、フィルム表面に付着している異物の質量を表面積で割った値で、平方メートルあたりのグラム数を表す。異物は、1g/m²以下が好ましく、更に好ましくは0.5g/m²以下であり、少ないほど好ましい。

【0056】異物の除去方法としては特に限定されず、延伸前の偏光膜用ポリマーフィルムに悪影響を与えることなく、異物を除去することができれば、いずれの方法でもよい。例えば、水流を吹き付けることにより異物を掻き落とす方法、気体噴射により異物を掻き落とす方法、布、ゴム等のブレードを用いて異物を掻き落とす方法等が挙げられる。

【0057】<延伸時温度>ポリマーフィルムを延伸する場合、環境温度が低ければポリマーを十分に延伸することができなく、高ければ延伸は可能であるがテンターによるフィルムの噛みちぎり、フィルムが切れるといった現象が起こりやすくなる。本発明では、フィルム延伸時の環境温度は、少なくともフィルムに含まれる揮発分の凝固点以上であればよい。フィルムがポリビニルアルコールである場合には、25°C以上が好ましい。また、偏光膜を作製するためのヨウ素・ホウ酸を浸漬したポリビニルアルコールを延伸する場合には、25°C以上90°C以下が好ましく、40°C以上90°C以下がより好ましい。

【0058】<延伸時湿度>フィルム延伸時の湿度が不充分であると延伸ができないばかりか、テンターの故障の原因となる。一方延伸時湿度が高いことについては、偏光性能の劣化などの現象は見られず、かつ延伸が容易になることから非常に効果的である。揮発分が水であるフィルム、例えばポリビニルアルコール、セルロースアシレートなどを延伸する場合も、勿論のこととして高調湿霧囲気下で延伸しても良い。ポリビニルアルコールである場合は、50%以上が好ましく、より好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上である。

【0059】<保護膜>本発明で製造された偏光膜は、両面あるいは片面に保護膜を貼り付けて偏光板として用いられる。保護膜の種類は特に限定されず、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースアシレート類、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル等を用いることができる。偏光板の保護膜には、透明性、適度な透湿度、低複屈折性、適度な剛性といった物性が求められ、総合的にみるとセルロースアシレート類が好ましく、特にセルロースアセテートが好ましい。

【0060】保護膜の物性は、用途に応じ任意の値が可能であるが、通常の透過型LCDに用いる場合の代表的な好ましい値を以下に示す。膜厚は取り扱い性や耐久性の観点から5~500μmが好ましく、20~200μmがより好ましく、20~100μmが特に好ましい。レターデーション値は632.8nmにおいて0~150nmが好ましく、0~20nmがより好ましく、0~5nmが特に好ましい。保護膜の遅相軸は、偏光膜の吸収軸と実質的に平行または直交させることができ、直線偏光の梢円化を避ける観点から好ましい。但し、保護膜に位相差板等、偏光性を変化させる機能を持たせる場合には、この限りではなく、偏光板の吸収軸と保護膜の遅相軸は任意の角度をとることができる。可視光線透過率は60%以上が好ましく、90%以上が特に好ましい。90°C120時間処理後の寸度減少は、0.3~0.01%であることが好ましく、0.15~0.01%であることが特に好ましい。フィルムの引っ張り試験による抗張力値は、50~1000MPaが好ましく、100~

300 MPaが特に好ましい。フィルムの透湿度は、100~800 g/m²·dayが好ましく、300~600 g/m²·dayが特に好ましい。無論、本発明の適用は、以上の値に限定されるものではない。

【0061】保護膜として好ましいセルロースアシレートの詳細について、以下に示す。好ましいセルロースアシレートは、セルロースの水酸基への置換度が下記式(I)~(IV)の全てを満足するものである。

【0062】

- (I) 2.6 ≤ A + B ≤ 3.0
- (II) 2.0 ≤ A ≤ 3.0
- (III) 0 ≤ B ≤ 0.8
- (IV) 1.9 < A - B

【0063】ここで、式中A及びBはセルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換基を表し、Aはアセチル基の置換度、またBは炭素原子数3~5のアシル基の置換度である。セルロースには1グルコース単位に3個の水酸基があり、上記の数字はその水酸基3.0に対する置換度を表すもので、最大の置換度が3.0である。セルローストリニアセテートは一般にAの置換度が2.6以上3.0以下であり（この場合、置換されなかった水酸基が最大0.4もある）、B=0の場合がセルローストリニアセテートである。偏光板保護膜として用いるセルロースアシレートは、アシル基が全部アセチル基のセルローストリニアセテート、及びアセチル基が2.0以上で、炭素原子数が3~5のアシル基が0.8以下、置換されなかった水酸基が0.4以下のものが好ましい。炭素原子数3~5のアシル基の場合、0.3以下が物性の点から特に好ましい。なお、置換度は、セルロースの水酸基に置換する酢酸及び炭素原子数3~5の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって得られる。測定方法としては、ASTMのD-817-91に準じて実施することが出来る。

【0064】アセチル基の他の炭素原子数3~5のアシル基はプロピオニル基(C₂H₅CO-)、ブチリル基(C₃H₇CO-) (n-、iso-)、バレリル基(C₄H₉CO-) (n-、iso-、sec-、tert-)で、これらのうちn-置換のものがフィルムにした時の機械的強さ、溶解し易さ等から好ましく、特にn-プロピオニル基が好ましい。また、アセチル基の置換度が低いと機械的強さ、耐湿熱性が低下する。炭素原子数3~5のアシル基の置換度が高いと有機溶媒への溶解性は向上するが、それぞれの置換度が前記の範囲であれば良好な物性を示す。

【0065】セルロースアシレートの重合度（粘度平均）は200~700が好ましく、特に250~550のものが好ましい。粘度平均重合度はオストワルド粘度計で測定することができ、測定されたセルロースアシレートの固有粘度[η]から下記式により求められる。

$$DP = [\eta] / Km \quad (\text{式中 } DP \text{ は粘度平均重合度、})$$

Kmは定数 6×10^{-4})

【0066】セルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リンターや木材パルプなどがあるが、何れの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用できるし、混合して使用してもよい。

【0067】上記セルロースアシレートは、通常ソルベントキャスト法により製造される。ソルベントキャスト法は、セルロースアシレートおよび各種添加剤を溶媒に溶解して濃厚溶液（以下、ドープと称する）を調製し、これをドラムまたはバンドのような無端支持体上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成するものである。ドープは、固形分量が10~40質量%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。

【0068】2層以上のドープを流延する方法も好ましく用いられる。複数のドープを流延する場合、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からドープを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号、特開平1-122419号、特開平11-198285号、などに記載の方法が適応できる。また、2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することによってもフィルム化することでもよく、例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、特開平6-134933号等に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号に記載の高粘度ドープの流れを低粘度のドープで包み込み、その高、低粘度のドープを同時に押出す流延方法も好ましく用いられる。

【0069】セルロースアシレートを溶解する有機溶媒の例には、炭化水素（例、ベンゼン、トルエン）、ハログン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロベンゼン）、アルコール（例、メタノール、エタノール、ジエチレングリコール）、ケトン（例、アセトン）、エステル（例、酢酸エチル、酢酸プロピル）およびエーテル（例、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ）などがあげられる。炭素原子数1~7のハログン化炭化水素が好ましく用いられ、メチレンクロライドが最も好ましく用いられる。セルロースアシレートの溶解性、支持体からの剥取り性、フィルムの機械強度等、光学特性等の物

性の観点から、メチレンクロライドの他に炭素原子数1～5のアルコールを一種、ないし数種類混合することが好ましい。アルコールの含有量は、溶媒全体に対し2～25質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール等があげられるが、メタノール、エタノール、n-ブタノール、あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

【0070】セルロースアシレートの他に、乾燥後固形分となる成分としては、可塑剤をはじめ、紫外線吸収剤、無機微粒子、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩などの熱安定剤、帶電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤、支持体からの剥離促進剤、セルロースアシレートの加水分解防止剤等を任意に含むことができる。

【0071】好ましく添加される可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルfosフェート(TPP)およびトリクレジルfosフェート(TCP)、クレジルジフェニルfosフェート、オクチルジフェニルfosフェート、ジフェニルビフェニルfosフェート、トリオクチルfosフェート、トリブチルbosフェート等があげられる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルftaレート(DMP)、ジエチルftaレート(DEP)、ジブチルftaレート(DBP)、ジオクチルftaレート(DOP)、ジフェニルftaレート(DPP)およびジエチルヘキシルftaレート(DEHP)が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル(OACTE)およびO-アセチルクエン酸トリブチル(OACTB)、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル、が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、トリメチルトリメリテート等のトリメリット酸エステルが含まれる。グリコール酸エステルの例としては、トリアセチン、トリブチリン、ブチルftaリルブチルグリコレート、エチルftaリルエチルグリコレート、メチルftaリルエチルグリコレート、ブチルftaリルブチルグリコレートなどがある。

【0072】以上に例示した可塑剤の中でも、トリフェニルfosフェート、ビフェニルジフェニルfosフェート、トリクレジルfosフェート、クレジルジフェニルfosフェート、トリブチルfosフェート、ジメチルftaレート、ジエチルftaレート、ジブチルftaレート、ジオクチルftaレート、ジエチルヘキシルftaレート、トリアセチン、エチルftaリルエチルグリコレート、トリメチルトリメリテートらを用いることが好まし

い。特にトリフェニルbosフェート、ビフェニルジフェニルfosフェート、ジエチルftaレート、エチルftaリルエチルグリコレート、トリメチルトリメリテートが好ましい。これらの可塑剤は1種でもよいし2種以上併用してもよい。可塑剤の添加量はセルロースアシレートに対して5～30質量%が好ましく、特に8～16質量%以下が好ましい。これらの化合物は、セルロースアシレート溶液の調製の際に、セルロースアシレートや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

【0073】紫外線吸収剤は、目的に応じ任意の種類のものを選択することができ、サリチル酸エステル系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、ニッケル錯塩系等の吸収剤を用いることができるが、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系が好ましい。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の例として、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-アセトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-デシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシ)プロポキシベンゾフェノン等をあげることができる。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール等をあげることができる。サリチル酸エステル系としては、フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート等をあげることができる。これら例示した紫外線吸収剤の中でも、特に2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-メトキシベンゾフェノン、2(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾールが特に好ましい。吸収波長の異なる複数の吸収剤を複合して用いることが、広い波

長範囲で高い遮断効果を得ることができ、特に好ましい。紫外線吸収剤の量はセルロースアシレートに対し0.01～5質量%が好ましく、0.1～3質量%が特に好ましい。紫外線吸収剤はセルロースアシレート溶解時に同時に添加しても良いし、溶解後のドープに添加しても良い。特にスタティックミキサ等を用い、流延直前にドープに紫外線吸収剤溶液を添加する形態が好ましい。

【0074】セルロースアシレートに添加する無機微粒子としては、シリカ、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナなどを目的に応じ、任意に用いることができる。これら微粒子はドープに添加する前に、高速ミキサー、ボールミル、アトライター、超音波分散機等、任意の手段でバインダー溶液中に分散を行うことが好ましい。バインダーとしてはセルロースアシレートが好ましい。紫外線吸収剤等、他の添加物と共に分散を行うことも好ましい。分散溶媒は任意であるが、ドープ溶剤と近い組成であることが好ましい。分散粒子の数平均粒径は0.01～100μmが好ましく、0.1～10μmが特に好ましい。上記の分散液はセルロースアシレート溶解工程に同時に添加しても良いし、任意の工程でドープに添加できるが、紫外線吸収剤同様スタティックミキサ等を用い、流延直前に添加する形態が好ましい。

【0075】支持体からの剥離促進剤としては、界面活性剤が有効でありリン酸系、スルfonyl酸系、カルボン酸系、ノニオン系、カチオン系など特に限定されない。これらは、例えば特開昭61-243837号などに記載されている。

【0076】上記のセルロースアシレートフィルムを保護膜に用いる場合、PVA系樹脂との密着性を高めるため、フィルム表面にケン化、コロナ処理、火炎処理、グロー放電処理等の手段により、親水性を付与することが好ましい。また、親水性樹脂をセルロースアシレートと親和性のある溶媒に分散し、薄層塗布しても良い。以上の手段の中では、フィルムの平面性、物性が損なわれないため、ケン化処理が特に好ましい。ケン化処理は、例えば苛性ソーダのようなアルカリ水溶液にフィルムを浸漬することで行われる。処理後は過剰のアルカリを除くため、低濃度の酸で中和し、水洗を十分行うことが好ましい。

【0077】セルロースアシレートフィルムの表面処理として好ましく用いられるアルカリケン化処理を具体的に説明する。セルロースアシレートフィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は0.1N～3.0Nであることが好ましく、0.5N～2.0Nであることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温

乃至90℃の範囲が好ましく、40℃乃至70℃がさらに好ましい。次に一般には水洗され、しかる後に酸性水溶液を通過させた後に、水洗して表面処理したセルロースアシレートフィルムを得る。この時、酸としては塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、蟻酸、クロロ酢酸、シュウ酸などであり、その濃度は0.01N～3.0Nであることが好ましく、0.05N～2.0Nであることがさらに好ましい。セルロースアシレートフィルムを偏光板の透明保護膜として使用する場合、偏光膜との接着性の観点から、酸処理、アルカリ処理、すなわちセルロースアシレートに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。

【0078】これらの方法で得られた固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」（リアライズ社 1989.12.10）発行に記載のように、接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができ、接触角法を用いることが好ましく、水の接触角が5～90℃、更には5～70℃が好ましい。

【0079】本発明の偏光板の保護膜表面には、特開平4-229828、特開平6-75115、特開平8-50206等に記載のLCD視野角補償のための光学異方層や、ディスプレイの視認性向上のための防眩層や反射防止層、あるいはLCD輝度向上のための異方性散乱や異方性光学干渉によるPS波分離機能を有する層（高分子分散液晶層、コレステリック液晶層等）、偏光板の耐傷性を高めるためのハードコート層、水分や酸素の拡散を抑えるガスバリア層、偏光膜あるいは接着剤、粘着剤との密着力を高める易接着層、スペリ性を付与する層等、任意の機能層を設けることができる。機能層は偏光膜側に設けても良いし、偏光膜と反対面に設けても良く、目的に応じ適宜に選択できる。

【0080】本発明の偏光板には、各種機能膜を保護膜として直接片面または両面に貼合することができる。機能膜の例としては、λ/4板、λ/2板などの位相差膜、光拡散膜、偏光板と反対面に導電層を設けたプラスチックセル、異方性散乱や異方性光学干渉機能等をもつ輝度向上膜、反射板、半透過機能を持つ反射板等があげられる。

【0081】偏光板保護膜としては、上に述べた好ましい保護膜を一枚、または複数枚積層して用いることができる。偏光膜の両面に同じ保護膜を貼合しても良いし、両面に異なる機能、物性をもつ保護膜をそれぞれ貼合しても良い。また、片面のみに上記保護膜を貼合し、反対面には直接液晶セルを貼合するために、粘着剤層を直接設けて保護膜を貼合しないことも可能である。この場合粘着剤の外側には、剥離可能なセパレータフィルムを設けることが好ましい。

【0082】<接着剤>偏光膜と保護層との接着剤は限定されないが、PVA系樹脂（アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等の変

性PVAを含む) やホウ素化合物水溶液等が挙げられ、中でもPVA系樹脂が好ましい。PVA樹脂にホウ素化合物、ヨウ化カリウム水溶液等を添加して用いてもよい。接着層厚みは乾燥後に0.01乃至10μmが特に好ましい。

【0083】<一貫工程>本発明では、フィルムを延伸後、収縮させ揮発分率を低下させる乾燥工程を有し、かつ乾燥後もしくは乾燥中に少なくとも片面に保護膜を貼り合わせた後、後加熱工程を有することが好ましい。保護膜の具体的な貼り付け方法として、乾燥工程中、両端を保持した状態で接着剤を用いてフィルムに保護膜を貼り付け、その後両端を耳きりする。もしくは乾燥後、両端保持部からフィルムを解除し、フィルム両端を耳きりした後、保護膜を貼り付けるなどの方法がある。耳きりの方法としては、刃物などのカッターで切る方法、レーザーを用いる方法など、一般的な技術を用いることができる。貼り合わせた後に、接着剤を乾燥させるため、および偏光性能を良化させるために、後加熱することが好ましい。後加熱の条件としては、接着剤により異なるが水系の場合は、30℃以上が好ましく、さらに好ましくは40℃以上100℃以下、さらに好ましくは50℃以上80℃以下である。これらの工程は一貫の製造ラインで行われることが、性能上及び生産効率上更に好ましい。

【0084】<打ち抜き>図7に従来の偏光板打ち抜きの例を、図8に本発明の偏光板打ち抜きする例を示す。従来の偏光板は、図7に示されるように、偏光の吸収軸71すなわち延伸軸が長手方向72と一致しているのに対し、本発明の偏光板は、図8に示されるように、偏光の吸収軸81すなわち延伸軸が長手方向82に対して45°傾斜しており、この角度がLCDにおける液晶セルに貼り合わせる際の偏光板の吸収軸と、液晶セル自身の縦または横方向とのなす角度に一致しているため、打ち抜き工程において斜めの打ち抜きは不要となる。しかも*

<保護膜Aの作製>

(微粒子分散液aの調製)

シリカ(日本エアロジル(株) 製エアロジルR972)	0.67質量%
セルロースアセテート(置換度2.8)	2.93質量%
トリフェニルfosfate	0.23質量%
ビフェニルジフェニルfosfate	0.12質量%
メチレンクロライド	88.37質量%
メタノール	7.68質量%

からなる溶液を調製し、アトライターにて体積平均粒径0.7μmになるよう分散を行った。※

(原料ドープの調製)

セルローストリアセテート(置換度2.8)	89.3質量%
トリフェニルfosfate	7.1質量%
ビフェニルジフェニルfosfate	3.6質量%

からなる固形分100質量部に対し上記微粒子分散液aを17.9質量部添加し、さらに

* 図8からわかるように、本発明の偏光板は切断が長手方向に沿って一直線であるため、打ち抜かず長手方向に沿ってスリットすることによっても製造可能であるため、生産性も格段に優れている。

【0085】<粘着層>本発明の偏光板には他の液晶表示装置部材との貼り合わせ用の粘着層を設けても良い。粘着層の表面に剥離フィルムを設けることが好ましい。粘着層は、光学的に透明であることはもとより、適度な粘弾性や粘着特性を示すものである。本発明における粘着層としては、例えばアクリル系共重合体やエポキシ系樹脂、ポリウレタン、シリコーン系ポリマー、ポリエーテル、ブチラール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、合成ゴムなどの接着剤もしくは粘着剤等のポリマーを用いて、乾燥法、化学硬化法、熱硬化法、熱熔融法、光硬化法等により膜形成させ、硬化せしめることができる。就中アクリル系共重合体において最も粘着物性を制御しやすく、かつ透明性や耐候性や耐久性などに優れて好ましく用いられる。

【0086】<用途など>本発明の偏光板は、各種用途に用い得るが、長手方向に対し配向軸が傾いている特性に基づき、特に、配向軸の傾斜角度が長手方向に対し40°～50°である偏光膜は、LCD用偏光板(例えばTN、STN、OCB、ROCB、ECB、CPA、IPS、VAなどのあらゆる液晶モードにおいて)、有機ELディスプレイの反射防止用円偏光板等に好ましく用いられる。また、各種光学部材、例えばλ/4板、λ/2板などの位相差フィルム、視野角拡大フィルム、防眩性フィルム、ハードコートフィルムなどと組み合わせて用いる場合にも適している。

【0087】

【実施例】本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0088】

※【0089】

23

ジクロルメタン
メタノール

からなる混合溶媒を適宜添加、攪拌溶解しドープを調製した。ドープの固形分濃度は(18.5)%であった。このドープを濾紙(東洋濾紙(株)製、#63)にてろ過後、さらに焼結金属フィルタ(日本精線(株)製O6*)

(紫外線吸収剤溶液bの調製)

2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)	-5-
クロルベンゾトリアゾール	5.83質量%
2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール	11.66質量%
セルロースアセテート(置換度2.8)	1.48質量%
トリフェニルfosfate	0.12質量%
ビフェニルジフェニルfosfate	0.06質量%
メチレンクロライド	74.38質量%
メタノール	6.47質量%

上記处方で紫外線吸収剤溶液を調製し、富士写真フィルム(株)製アストロポア10フィルタにてろ過した。

【0091】前記のドープに対し、スタティックミキサ用い、上記紫外線吸収剤溶液bを、ドープ中の固形分に対し紫外線吸収剤量が1.04質量%になるよう調節しつつ、ドープの配管経路において添加、混合した。このドープを無端支持体上に流延し、自己支持性を持つまで熱風乾燥し、フィルムとして剥離した。剥離した時点の残留溶剤は、3.8質量%であった。このフィルムをテンター式乾燥機に導入し、両端を保持して張力を与えつつ乾燥し、残留溶剤が1.4質量%になるまで乾燥した。以降ローラー乾燥ゾーンにて乾燥し、残留溶剤が0.1質量%になるまで乾燥した。完成フィルムの膜厚は8.0μm、レターデーションは2.4nm、フィルム長手方向の抗張力は140MPaであった。このフィルムを1.5規定の水酸化ナトリウム水溶液に、55℃で2分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で0.1規定の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100℃の温風で乾燥した。このようにして、セルロースアセテートフィルムの表面をケン化した。この後、水洗、中和処理を行ったものを保護膜Aとして使用した。

【0092】(レターデーションの測定)王子計測

(株) 製KOBRA21DHを用いて波長632.8nmにおいて測定した。

【0093】<偏光板Aの作製>平均重合度が1700のPVAフィルムの両面を水流2L/分で、イオン交換水にて洗浄し、エアーブローして表面水分を飛ばし異物を除去した後、該PVAフィルムをシー、アイ、ダイレクト、レッド28の2.0g/1の水溶液に30℃にて10秒浸漬し、次にヨウ素1.0g/1、ヨウ化カリウム120.0g/1の水溶液に40℃にて90秒浸漬し、さらにホウ酸4.0g/1、ヨウ化カリウム3.0g/1の水溶液に40℃にて60秒浸漬後、フィルムの両面

*N、公称孔径10μm)でろ過し、さらにメッシュフィルタ(日本ポール(株)製RM、公称孔径4.5μ)でろ過した。

【0090】

2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)	-5-
クロルベンゾトリアゾール	5.83質量%
2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール	11.66質量%
セルロースアセテート(置換度2.8)	1.48質量%
トリフェニルfosfate	0.12質量%
ビフェニルジフェニルfosfate	0.06質量%
メチレンクロライド	74.38質量%
メタノール	6.47質量%

を図11に記載のニップ装置でエアーブローして、余剰水分を除去し、フィルム中の含有水分率の分布を2%以下にした状態で図2の形態のテンター延伸機に導入した。搬送速度を12m/分として、500m送出し、温度50℃湿度90%雰囲気下で4.8倍に延伸し、テンターを延伸方向に対し図2の如く屈曲させ、以降幅を一定に保ち、収縮させながら80℃雰囲気で乾燥させた後テンターから離脱し、幅方向から3cm、カッターにて耳きりをした後、PVA(株)クラレ製PVA-117H)3%、ヨウ化カリウム4%からなる水溶液を接着剤として保護膜Aと貼り合わせ、さらに60℃で15分間加熱して有効幅650mm、長さ500mのロール形態の偏光板Aを作製できた。このフィルムの断面を顕微鏡で観察すると総膜厚25μm中の内部8μm中に赤色の層(シー、アイ、ダイレクト、レッド28による吸着配向層)が、両表層部を含むそれ以外の部分に黒褐色の層(ヨウ素による吸着配向層)が形成されていた。

【0094】乾燥点は、cゾーンの1/3の地点で、延伸開始前のPVAフィルムの含水率は31%で、乾燥後の含水率は1.4%であった。左右のテンタークリップの搬送速度差は、0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は、4.6°であった。ここで|L1-L2|=Wの関係にあった。テンター出口における実質延伸方向Ax-Cxは、次工程へ送られるフィルムの中心線22に対し45°傾斜していた。テンター出口におけるシワ、フィルム変形は観察されなかった。

【0095】(540nm透過率、偏光度の測定)島津自記分光光度計UV2100にて透過率を測定した。2枚の偏光板吸収軸を一致させて重ねた場合の透過率をH0(%)、吸収軸を直交させて重ねた場合の透過率をH1(%)として、次式により偏光度P(%)を求めた。

$P = [(H_0 - H_1) / (H_0 + H_1)]^{1/2} \times 100$

偏光板Aの550nmにおける透過率は42.9%、偏光度は99.72%だった。

【0096】さらに図8の如く310×233mmサイズに裁断したところ、90.9%の面積効率で辺に対し45°吸收軸が傾斜した偏光板Aを得ることができた。

【0097】(色相の評価)島津製の分光光度計UV-310PCを用いて、CIELAB表色系における a^* 、 b^* を求めた。偏光板Aの a^* は-0.8、 b^* は1.4と色味の小さいものだった。CIELAB表色系における a^* 、 b^* はCIEが1976年に定めた均等色空間のひとつで、XYZ表色系における三刺激値を用いて算出される色相の目安で、0に近いほど色味が小さいと判断される。

【0098】[実施例2]平均重合度が1700のPVAフィルムの両面を水流2L/分で、イオン交換水にて洗浄し、エアーブローして表面水分を飛ばし異物を除去した後、該PVAフィルムをヨウ素1.0g/1、ヨウ化カリウム120.0g/1の水溶液に40°Cにて90秒浸漬し、次にシー、アイ、ダイレクト、レッド28の2.0g/1の水溶液に30°Cにて10秒浸漬し、さらにシー、アイ、ダイレクト、グリーン1の2.0g/1の水溶液に30°Cにて10秒浸漬し、最後にホウ酸40g/1、ヨウ化カリウム30g/1の水溶液に40°Cにて60秒浸漬後、フィルムの両面を図10に記載のニップ装置でエアーブローして、余剰水分を除去し、フィルム中の含有水分率の分布を2%以下にした状態で図2の形態のテンターレンジング機に導入した。これ以降は、実施例1と同様にして偏光板Bを得た。偏光板Bの550nmにおける透過率は41.5%、偏光度は99.92%で、 a は-0.6、 b は1.0と色味の小さいものだった。

【0099】[比較例1]平均重合度が1700のPVAフィルムの両面を水流2L/分で、イオン交換水にて洗浄し、エアーブローして表面水分を飛ばし異物を除去した後、該PVAフィルムをヨウ素1.0g/1、ヨウ化カリウム120.0g/1の水溶液に40°Cにて90秒浸漬し、さらにホウ酸40g/1、ヨウ化カリウム30g/1の水溶液に40°Cにて60秒浸漬後、フィルムの両面を図11に記載のニップ装置でエアーブローして、余剰水分を除去し、フィルム中の含有水分率の分布を2%以下にした状態で図2の形態のテンターレンジング機に導入した。これ以降は、実施例1と同様にして比較用偏光板Cを得た。偏光板Cの550nmにおける透過率は43.1%、偏光度は98.61%で、 a は-1.5、 b は3.5と黄色味がかっていた。

【0100】

【発明の効果】本発明によれば、偏光膜が少なくとも二つの吸着配向層を有することにより、偏光板打ち抜き工程で得率が著しく向上する斜め延伸法により得られる、色相のニュートラルな(色味の少ない)偏光膜が提供さ

れる。また、この偏光膜から構成され、単板透過率および偏光度が高く、色相のニュートラルな長尺の偏光板が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】ポリマーフィルムを斜め延伸する本発明の方法の一例を示す概略平面図である。

【図2】ポリマーフィルムを斜め延伸する本発明の方法の一例を示す概略平面図である。

【図3】ポリマーフィルムを斜め延伸する本発明の方法の一例を示す概略平面図である。

【図4】ポリマーフィルムを斜め延伸する本発明の方法の一例を示す概略平面図である。

【図5】ポリマーフィルムを斜め延伸する本発明の方法の一例を示す概略平面図である。

【図6】ポリマーフィルムを斜め延伸する本発明の方法の一例を示す概略平面図である。

【図7】従来の偏光板を打ち抜く様子を示す概略平面図である。

【図8】本発明の偏光板を打ち抜く様子を示す概略平面図である。

【図9】エアーブロー装置の概略概念図である。

【図10】ニップ装置の概略概念図である。

【図11】ブレード装置の概略概念図である。

【符号の説明】

(イ) フィルム導入方向

(ロ) 次工程へのフィルム搬送方向

(a) フィルムを導入する工程

(b) フィルムを延伸する工程

(c) 延伸フィルムを次工程へ送る工程

A 1 フィルムの保持手段への噛み込み位置とフィルム延伸の起点位置(実質保持開始点:右)

B 1 フィルムの保持手段への噛み込み位置(左)

C 1 フィルム延伸の起点位置(実質保持開始点:左)

C x フィルム離脱位置とフィルム延伸の終点基準位置(実質保持解除点:左)

A y フィルム延伸の終点基準位置(実質保持解除点:右)

| L 1 - L 2 | 左右のフィルム保持手段の行程差

W フィルムの延伸工程終端における実質幅

θ 延伸方向とフィルム進行方向のなす角

1 1 導入側フィルムの中央線

1 2 次工程に送られるフィルムの中央線

1 3 フィルム保持手段の軌跡(左)

1 4 フィルム保持手段の軌跡(右)

1 5 導入側フィルム

1 6 次工程に送られるフィルム

1 7、1 7' 左右のフィルム保持開始(噛み込み)点

1 8、1 8' 左右のフィルム保持手段からの離脱点

2 1 導入側フィルムの中央線

2 2 次工程に送られるフィルムの中央線

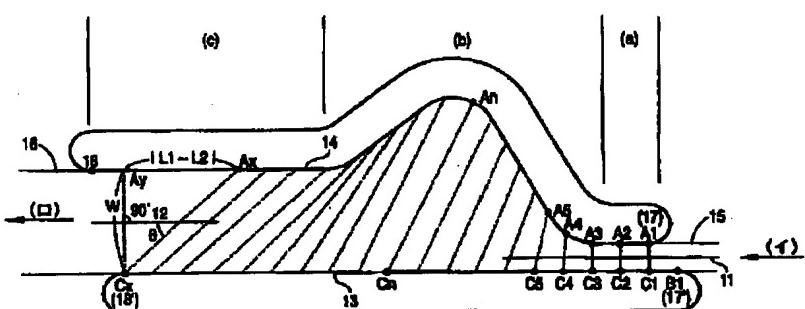
27

- 2 3 フィルム保持手段の軌跡 (左)
 2 4 フィルム保持手段の軌跡 (右)
 2 5 導入側フィルム
 2 6 次工程に送られるフィルム
 2 7、2 7' 左右のフィルム保持開始 (噛み込み) 点
 2 8、2 8' 左右のフィルム保持手段からの離脱点
 3 3, 4 3, 5 3, 6 3 フィルム保持手段の軌跡
 (左)
 3 4, 4 4, 5 4, 6 4 フィルム保持手段の軌跡
 (右)
 3 5, 4 5, 5 5, 6 5 導入側フィルム

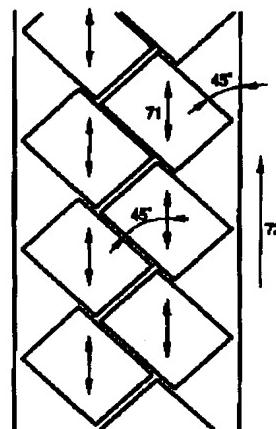
28

- * 3 6, 4 6, 5 6, 6 6 次工程に送られるフィルム
 7 1 吸収軸 (延伸軸)
 7 2 長手方向
 8 1 吸収軸 (延伸軸)
 8 2 長手方向
 9 1, 9 2 ヨウ素系偏光フィルム (偏光層)
 9 3 液晶セル
 9 4 バックライト
 1 0 1 エアーブロー装置
 1 1 1 ニップ装置
 * 1 2 1 ブレード装置

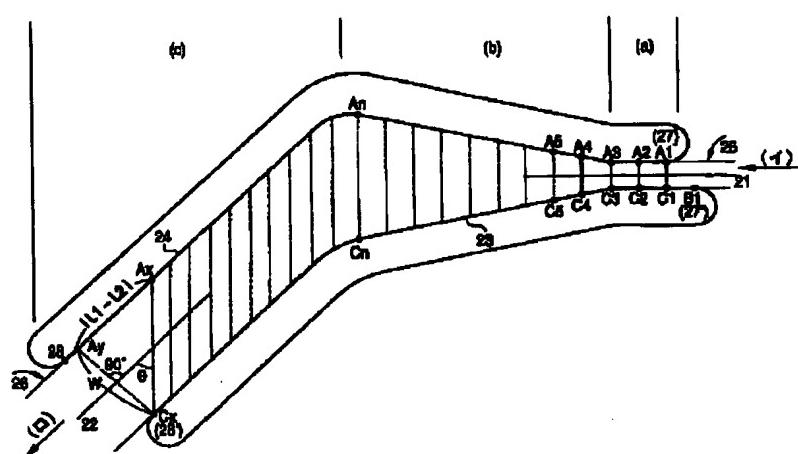
【図1】



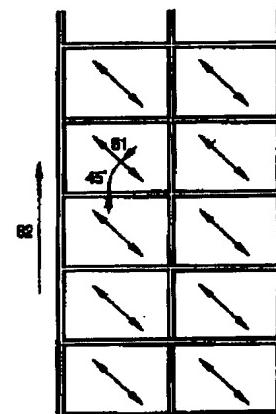
【図7】



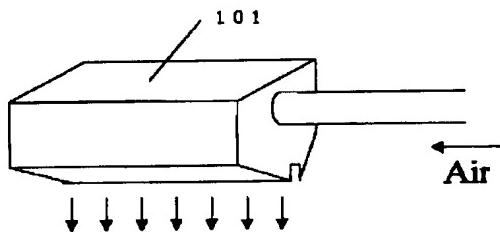
【図2】



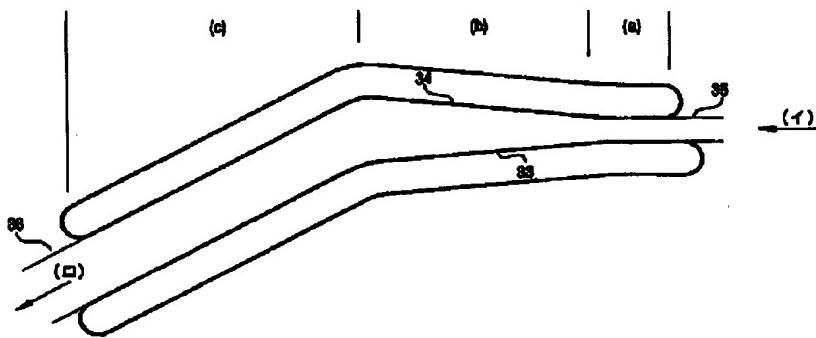
【図8】



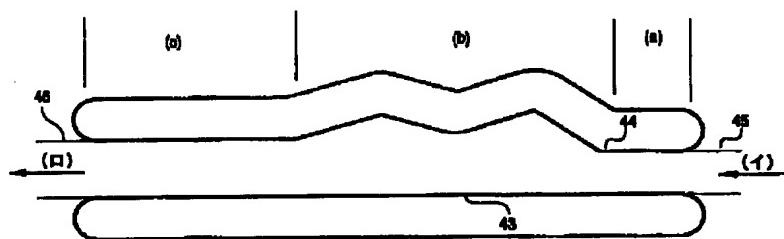
【図9】



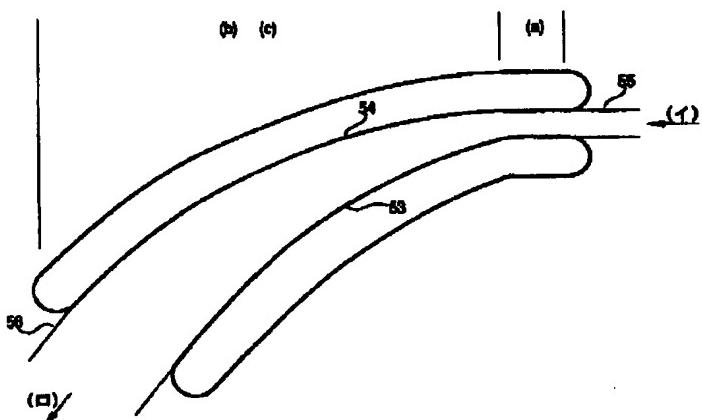
【図3】



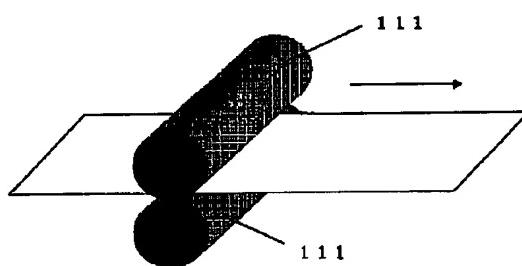
【図4】



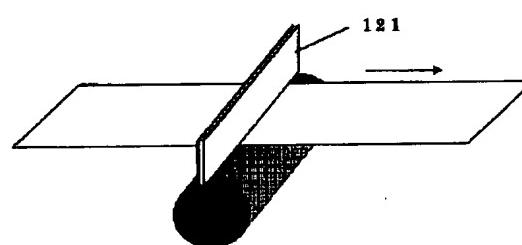
【図5】



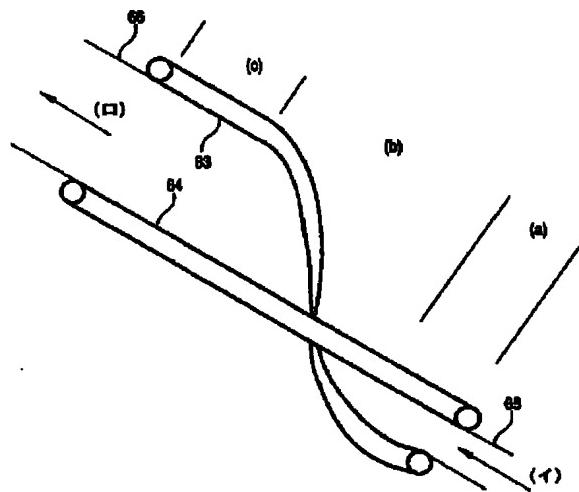
【図10】



【図11】



【図6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H049 BA02 BA26 BB33 BB43 BC01
BC03 BC13 BC14 BC22
2H091 FA08X FA08Z FB02 FB12
FB13 FC05 FC08 FD06 FD14
LA12 LA20
4F210 AA01 AG01 AH73 QC07 QD01
QG01 QG18 QL01 QW17